

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-103974

(43)Date of publication of application : 27.04.1993

(51)Int.Cl. B01J 13/00

C25D 13/04

G02B 5/20

// C09B 67/02

(21)Application number : 03-266272

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 15.10.1991

(72)Inventor : YOKOYAMA SEIICHIRO
ISHIKAWA MOTOHARU
HIROI YOSHIO

(54) PRODUCTION OF MICELLE DISPERSING LIQUID OR MICELLE SOLUBILIZING SOLUTION, THIN FILM AND COLOR FILTER

(57)Abstract:

PURPOSE: To suppress the generation of a coarse particle and to obtain the liq. with the chromaticity controllable in the production of a micelle dispersing liq. or a micelle solubilizing soln. to disperse a hydrophobic substance, a ferrocene-derivative surfactant and a supporting electrolyte in an aq. medium by specifying the equilibrium concn. of the micelle dispersing liq. or micelle solubilizing soln.

CONSTITUTION: The micelle dispersing liq. or micelle solubilizing soln. to disperse an inorg. substance or hydrophobic org. substance (e.g. phthalocyanine) and a ferrocene-derivative surfactant in an aq. medium (e.g. water) is produced. In this case, the equilibrium concn. of the micelle dispersing liq. or micelle solubilizing soln. is controlled to 0.05 to 2.8 millimol/l. As a result, the safe micelle dispersing liq. or micelle solubilizing soln. capable of suppressing the generation of a coarse particle is obtained. Consequently, a thin film nonuniform in thickness and without color separation and delamination is formed. This method is effectively utilized for a lap top personal computer, etc.

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-103974

(43)公開日 平成5年(1993)4月27日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 13/00	A	6345-4G		
C 2 5 D 13/04		7179-4K		
G 0 2 B 5/20	1 0 1	7724-2K		
// C 0 9 B 67/02	Z	7306-4H		

審査請求 未請求 請求項の数8(全 24 頁)

(21)出願番号 特願平3-266272

(22)出願日 平成3年(1991)10月15日

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社
東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 横山 清一郎

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株
式会社内

(72)発明者 石川 元治

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株
式会社内

(72)発明者 廣井 義雄

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株
式会社内

(74)代理人 弁理士 大谷 保

(54)【発明の名称】 ミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液、薄膜およびカラーフィルタの製造方法

(57)【要約】

【目的】 粗大粒子の発生を抑え、色度の制御が可能なミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液、薄膜およびカラーフィルタの製造方法の開発。

【構成】 疎水性物質、フェロセン誘導体界面活性剤及び支持塩を水性媒体に分散するミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液の製造において、前記ミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液の平衡濃度を特定の範囲に調整することを特徴とするミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液の製造方法、それを用いた薄膜の製造方法及びそれを用いたカラーフィルタの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機物質あるいは疎水性有機物質及びフェロセン誘導体界面活性剤を水性媒体に分散するミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液を製造するにあたり、前記ミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液の平衡濃度を0.05～2.8ミリモル／リットルの範囲に調整することを特徴とするミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液の製造方法。

【請求項2】 無機物質あるいは疎水性有機物質に吸着するフェロセン誘導体界面活性剤の吸着量を求め、吸着量に相当する量のフェロセン誘導体界面活性剤を補充して平衡濃度を0.05～2.8ミリモル／リットルの範囲に維持することを特徴とする請求項1記載のミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液の製造方法。

【請求項3】 無機物質あるいは疎水性有機物質の濃度を1～500g／リットルの範囲とし、フェロセン誘導体界面活性剤全濃度が0.1ミリモル／リットル～1モル／リットルの範囲に調整することを特徴とする請求項2記載のミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液の製造方法。

【請求項4】 1種類の前記無機物質あるいは疎水性有機物質と支持塩を水性媒体中でフェロセン誘導体界面活性剤を用いて分散あるいは可溶化して得られるミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液に導電性基板を挿入し、前記基板に通電処理を行い薄膜を製造する際に、請求項1～3記載のいずれかに記載のミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液に支持塩を加えてなる分散液あるいは溶液を用いることを特徴とする薄膜の製造方法。

【請求項5】 2種類以上の前記無機物質あるいは疎水性有機物質の各々のミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液の少なくとも1つの平衡濃度が0.1ミリモル／リットル以上とすると共に、各液の平衡濃度差を1.2ミリモル／リットル以内となるように調整した後、それらの前記無機物質あるいは疎水性有機物質の各々のミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液を混合し、分散を行うことを特徴とする請求項1～3記載のいずれかに支持塩を加えたミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液の製造方法。

【請求項6】 請求項5記載の無機物質あるいは疎水性有機物質と支持塩を含むミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液に導電性基板を挿入し、前記基板に通電処理を行う無機物質あるいは疎水性有機物質の薄膜の製造方法。

【請求項7】 赤色、緑色、青色三原色の分光特性を有する顔料あるいは染料を水性媒体中でフェロセン誘導体界面活性剤を用いて得られるミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液に、パターンニングされた透明導電薄膜を有するカラーフィルタ製造用基板を挿入し、前記基板に通電処理を行い、電極上に色素膜を形成するカラーフィルタを製造するにあたり、前記ミセル分散液あるいはミセ

ル可溶化溶液の平衡濃度を0.05～2.8ミリモル／リットルの範囲に調整した少なくとも1色のミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液を用いることを特徴とするカラーフィルタの製造方法。

【請求項8】 赤色、緑色、青色三原色の分光特性を有する顔料あるいは染料を水性媒体中でフェロセン誘導体界面活性剤を用いて得られるミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液に、パターンニングされた透明導電薄膜を有するカラーフィルタ製造用基板を挿入し、前記基板に通電処理を行い、電極上に色素膜を形成するカラーフィルタを製造するにあたり、無機物質あるいは疎水性有機物質の濃度を1～500g／リットルの範囲とし、フェロセン誘導体界面活性剤全濃度が0.1ミリモル／リットル～1モル／リットルの範囲に調整することを特徴とする請求項2記載のミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液を用いることを特徴とするカラーフィルタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液、薄膜およびカラーフィルタの製造方法に関し、詳しくは薄膜およびカラーフィルタを製造する際、平衡濃度を最適化することにより粗大粒子の発生を抑え、色度の制御が可能なミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液、薄膜およびカラーフィルタの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来、ミセル電解法による薄膜やカラーフィルタの製造法（特開昭63-243298号公報、同63-505384号公報）が知られているが、複数の疎水性有機物質の（顔料など）を同時に製膜する方法については、特開平2-129602号公報に記載されているのみであり、また、その記載には、具体的に混合の組成比が規定されていなく、モル濃度表示になっている。すなわち、実施例中に記載されているβ型銅フタロシアニンといっても、製造法により比表面積が異なることや銅フタロシアニンは少なくとも1つの塩素が含まれていることや、顔料中には高分散化のための分散剤やビヒクルが添加されているため、分子量も不明確であり、該公報からは、効果的な薄膜やカラーフィルタの製造をすることはできなかった。

【0003】 一方、2種類の疎水性有機物質を水溶液に分散し、ミセル電解する場合、単純に2種類の分散液を混合する方法と、特開平2-129602号公報に記載されているように、はじめから2種類の疎水性有機物質の混合粉末を分散する方法の2つの方法が考えられる。しかし、カラーフィルタのような微細な特性（表面平滑性、色均一性、マイクロサイズの薄膜構造の均一性）を制御する場合、どちらの方法も問題がある。

【0004】 前者では、一般に、単一疎水性有機物質の

分散液の最適平衡濃度が疎水性有機物質ごと異なるため、2種類の分散液を混合すると、その平衡濃度の違いによりどちらかの界面活性剤が一方の疎水性有機物質から脱離し、もう一方の疎水性有機物質に吸着され、2つの液の平衡濃度が一定になろうとする。このとき、一方の疎水性有機物質は界面活性剤が脱離するため、分散が不安定になり、通電処理を行わなくても、通電処理により形成される薄膜形成機構に従い、分散粒子の凝集が起こる。このように凝集が溶液中で発生すると、当然、分散粒子は粗大化し、この分散液を用いて電解処理によって形成された薄膜は、粗大粒子のため均一性がとれなくなる。具体的には、数 μm の薄膜上に数十 μm の粗大粒子が析出し、透過率、平坦性、均一性、再現性に問題が発生する。また、大きく剥離を起こすようになる。

【0005】後者では、2つの疎水性有機物質の混合物質を均一に分散することができない。具体的には、分散は超音波ホモナイザーやサンドミルにより分散するが、いずれの方法でも疎水性有機物質の粒径と表面物性が等しくない限り、同じ条件では複数の疎水性有機物質をすべて分散する条件を満足できず、最適分散は実現しない。更に、特開平2-129602号公報に記載されている実施例に従い、分散液の組成が異なるものを混合すると、混合時に前記のように片方の疎水性有機物質（顔料など）が沈澱あるいは凝集するといった不都合を起こすため、ミセル電解法の製膜時に粗大粒子の発生や、色分離、薄膜の剥離といった問題点が発生する。これは、カラーフィルタを製造する場合、この現象は色むら、あるいは色ずれ、白抜け、平滑性の喪失といった不都合をおこすのみならず、所望の色度に調製することができなくなるという問題点があった。さらに、剥離を起こす場合には、カラーフィルタが製造できないという問題が発生する。そこで本発明者らは、製膜時に粗大粒子の発生や、色分離、薄膜の剥離を起こさず、自在に薄膜及びカラーフィルタを形成することのできる方法を開発すべく鋭意研究を重ねた。

【0006】

【課題を解決するための手段】その結果、水性媒体のミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液の平衡濃度を、特定範囲に調整することにより、目的を達成することを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【0007】すなわち、本発明は、無機物質あるいは疎水性有機物質及びフェロセン誘導体界面活性剤を水性媒体に分散するミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液を製造するにあたり、前記ミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液の平衡濃度を0.05~2.8ミリモル/リットルの範囲に調整してなるミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液の製造する方法を提供すると共に前記無機物質あるいは疎水性有機物質と支持塩を水性媒体中でフェロセン誘導体界面活性剤を用いて分散あるいは可溶化して得

られるミセル分散液あるいはミセル可溶化液に導電性基板を挿入し、前記基板に通電処理を行い薄膜を製造する際に、上記ミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液に支持塩を加えてなる分散液あるいは溶液を用いる薄膜の製造方法を提供し、かつ赤色、緑色、青色三原色の分光特性を有する顔料あるいは染料を水性媒体中でフェロセン誘導体界面活性剤を用いて得られるミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液に、パターンニングされた透明導電薄膜を有するカラーフィルタ製造用基板を挿入し、前記基板に通電処理を行い、電極上に色素膜を形成するカラーフィルタを製造するにあたり、前記ミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液の平衡濃度を0.05~2.8ミリモル/リットルの範囲に調整した少なくとも1色のミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液を用いるカラーフィルタの製造方法を提供するものである。

【0008】本発明において用いられる無機物質あるいは疎水性有機物質としては、各種のものがある。例えばフタロシアニン、フタロシアニンの金属錯体およびこれらの誘導体、ナフタロシアニン、ナフタロシアニンの金属錯体およびこれらの誘導体、ポルフィリン、ポルフィリンの金属錯体およびこれらの誘導体、ペリレン、ペリレンの誘導体、キナクリドン、イソインドリノン、ジスアゾ、ジオキサジン、ビオロゲン、スーダンおよびこれらの誘導体などのカラーフィルタ顔料や有機色素をはじめ1, 1'-ジヘプチル-4, 4'-ビピリジニウムジプロマイド, 1, 1'-ジドデシル-4, 4'-ビピリジニウムジプロマイドなどのエレクトロクロミック材料、6-ニトロ-1, 3, 3-トリメチルスピロー

(2'-H-1'-ベンゾピラン-2, 2'-インドリン) (通称スピロピラン) などの感光材料 (フォトリソグラフィ材料) や光センサー材料、p-アゾキシアニソールなどの液晶表示用色素、更に「カラーケミカル事典」株式会社シーエムシー、1988年3月28日発行の第542~717頁に列挙されているエレクトロニクス用色素、記録用色素、環境クロミズム用色素、写真用色素、エネルギー用色素、バイオメディカル用色素、食品・化粧用色素、染料、顔料、特殊着色用色素のうちの疎水性の化合物などがあげられる。また7, 7, 8, 8-テトラシアノキノンジメタン (TCNQ) とテトラシアフルオレン (TTF) との1:1錯体などの有機導電材料やガスセンサー材料、ペンタエリスリトールジアクリレートなどの光硬化性塗料、ステアリン酸などの絶縁材料、1-フェニルアゾ-2-ナフトールなどのジアゾタイプの感光材料や塗料等をあげることができる。さらには、水に不溶性のポリマー、例えばポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド (PPS)、ポリフェニレンオキサイド (PPO)、ポリアクリロニトリル (PAN) などの汎用ポリマー、またポリフェニレン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフェン、ア

セチルセルロース、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラールをはじめ、各種各様のポリマー（ポリビニルピリジンなど）あるいはコポリマー（メタクリル酸メチルとメタクリル酸とのコポリマーなど）を挙げることができる。

【0009】また、フェロセン誘導体界面活性剤（以下ミセル化剤あるいは界面活性剤ともいう）とは、フェロセン誘導体を有効成分として含有する界面活性剤であり、非イオン性、カチオン性、アニオン性等各種のものがある。具体的には、特開昭63-243298号公報 10 に示されるようなアンモニウム型のフェロセン誘導体、国際公開WO89/01939号明細書に示されるようなエーテル型のフェロセン誘導体やエステル型のフェロセン誘導体、特開平1-226894号公報に示されるようなピリジニウム型のフェロセン誘導体、さらには特開平2-88387号公報、同1-45370号公報、同2-96585号公報、同2-250892号公報に示されるような各種のフェロセン誘導体を挙げることができる。

【0010】次に、水性媒体としては、水をはじめ、水とアルコールの混合液、水とアセトンの混合液など様々な媒体をあげることができる。本発明では、上記無機物質あるいは疎水性有機物質及びフェロセン誘導体界面活性剤を上記水性媒体に分散し、ミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液を製造する。なお、必要に応じて支持塩を用いてもよい。

【0011】本発明のミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液の製造方法としては、例えば、上記水性媒体中に上記無機物質あるいは疎水性有機物質、フェロセン誘導体界面活性剤、また必要に応じて支持塩を水性媒体に入れて、メカニカルホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、パールミル、サンドミル、スターラー、三本ロールミル等により充分攪拌することが挙げられる。この操作で無機物質や疎水性有機物質は、界面活性剤の作用で、水性媒体中に均一に分散あるいは可溶化して、ミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液となる。ここで、このミセル化剤の全濃度は、好ましくは0.1ミリモル/リットル～1モル/リットルの範囲で選定する。また、無機物質あるいは疎水性有機物質の濃度は、1～500g/リットルの範囲が好ましい。

【0012】本発明のミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液の製造方法においては、必要に応じて支持塩（支持電解質）を用いてもよい。この支持塩は、水性媒体の電気伝導度を調節するために加えるものである。支持塩の添加量は、可溶化あるいは分散している無機物質あるいは疎水性有機物質の析出を妨げない範囲であればよく、通常は上記ミセル化剤の0～300倍程度の濃度、好ましくは50～200倍程度の濃度を目安とする。この支持塩を加えずに電解を行うこともできるが、この場合支持塩を含まない純度の高い薄膜が得られる。また、

支持塩を用いる場合、その支持塩の種類は、ミセルの形成や電極への無機物質あるいは疎水性有機物質の析出を妨げることなく、水性媒体の電気伝導度を調節しうるものであれば特に制限はない。

【0013】具体的には、一般に広く支持塩として用いられている硫酸塩（リチウム、カリウム、ナトリウム、ルビジウム、アルミニウムなどの塩）、酢酸塩（リチウム、カリウム、ナトリウム、ルビジウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウムなどの塩）、ハロゲン化物塩（リチウム、カリウム、ナトリウム、ルビジウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウムなどの塩）、水溶性酸化物質（リチウム、カリウム、ナトリウム、ルビジウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウムなどの塩）が好適である。

【0014】このミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液の構成で最も重要な因子は、無機物質あるいは疎水性有機物質とミセル化剤（界面活性剤）の関係である。通常、界面活性剤溶液に無機物質あるいは疎水性有機物質を入れると界面活性剤が無機物質あるいは疎水性有機物質の表面に吸着する。この吸着により溶液中の界面活性剤濃度は低下する。十分な時間が経過すると吸着が平衡に達し、この界面活性剤の水溶液中の濃度が一定になる。この状態での水溶液中の界面活性剤の濃度を平衡濃度と称する。平衡濃度の測定は、遠心分離（1,000rpm以上）により無機物質あるいは疎水性有機物質を完全に分離し、水溶液中に残存する界面活性剤の濃度をプラズマ発光分析（ICP）などの元素分析により決定することにより求められる。本発明のフェロセン誘導体界面活性剤については鉄の分析を行えばよい。

【0015】この平衡濃度を0.05ミリモル/リットル以上に調整することにより、無機物質あるいは疎水性有機物質を安定にかつ容易に分散することができる。ミセル電解法の原理によれば、電気化学的に界面活性剤を酸化し、その結果、無機物質あるいは疎水性有機物質に吸着していた界面活性剤を脱離させる。この操作が繰り返されると、最後には、吸着界面活性剤だけでは無機物質あるいは疎水性有機物質を分散することができなくなり、いくつかの無機物質あるいは疎水性有機物質粒子が凝集し、表面積を小さくする。しかし、最後には、分散しきれなくなり無機物質あるいは疎水性有機物質粒子を析出させることとなる。従って、この原理を作用させるためには、逆に、界面活性剤の濃度即ち、平衡濃度が高過ぎると、電解でいくら酸化しても十分な界面活性剤が存在し、無機物質あるいは疎水性有機物質の凝集が起らなくなり、かえって目的を達成できなくなる。本発明における、この平衡濃度の最適値は0.05～2.80ミリモル/リットルである。

【0016】本発明では、上記で得られたミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液を用いて薄膜を製造する。本

発明において薄膜は、ミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液に上記支持塩を添加して、静置したまま、あるいは若干の攪拌を加えながら導電性基板（透明電極）を用いて電解処理することによって得られる。また、電解処理中に上記の無機物質あるいは疎水性有機物質をミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液に補充添加してもよく、また、陽極近傍のミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液を系外へ抜き出し、抜き出したミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液に無機物質あるいは疎水性有機物質を加えて十分に混合攪拌し、しかる後にこの液を陰極近傍へ戻す循環回路を併設してもよい。このときの電解条件は、各種状況に応じて適宜選定すればよいが、通常は液温0～90℃、好ましくは20～70℃であり、また電圧条件はミセル化剤であるフェロセン誘導体界面活性剤の酸化還元電位以上で水素発生電位以下の電圧、具体的には0.1～1.5V、好ましくは0.3～1.0Vとし、電流密度は10mA/cm²以下、好ましくは50～300μA/cm²とする。この電解処理を行うと、ミセル電解法の原理にしたがった反応が進行する。これをフェロセン誘導体中のFe²⁺イオンの挙動に着目すると、陽極ではフェロセンのFe²⁺がFe³⁺となって、ミセルが崩壊し、無機物質あるいは疎水性有機物質の粒子が陽極（透明電極）上に析出する。一方、陰極では陽極で酸化されたFe³⁺がFe²⁺に還元されてもとのミセルに戻る。このようにして成形された薄膜には、必要に応じて焼付（ベーク）、純水洗浄、電界洗浄を行うことが好ましい。なお、ミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液を調製時に、支持塩を用いた場合は新たに支持塩を添加する必要はない。このようなミセル電解処理により、陽極（透明電極）上には無機物質あるいは疎水性有機物質を含んだ所望する薄膜が形成される。

【0017】ここで用いる導電性基板としては、アルミニウムなどの板、あるいはガラス、ポリマー、セラミック等の絶縁性基板にITO、白金、グラファイト、ネサ膜、クロム、ニッケル、酸化アンチモン等を薄膜として付加した透明電極を用いることが好ましい。透明電極の材料は、フェロセン誘導体の酸化電位（+0.15～0.30V対飽和甘コウ電極）より貴な金属もしくは導電体であればよい。具体的にはITO、二酸化スズ、導電性高分子フィルムなどが挙げられる。

【0018】また、本発明では、2種以上のミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液を用いて薄膜を製造することもできる。この製造方法は、上記1種類のミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液を用いた場合に準じればよい。但し、ミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液の少なくとも1つ以上の平衡濃度が0.1ミリモル/リットル以上で、それぞれの平衡濃度差を1.2ミリモル/リットル以内となるよう調整するのが好ましい。また、ミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液を混合する際の混合方

法は、超音波分散（100～10kWで5～1000分）、スターラー攪拌（5～200rpmで1～500分）、メカニカルホモジナイザー（1～30000rpmで1～1000分）が好ましい。

【0019】また、カラーフィルタを構成するRGB（R：赤色系色素、G：緑色系色素、B：青色系色素）の色素膜を形成するには、例えば、三原色の色素を、フェロセン誘導体界面活性剤を用いて分散あるいは可溶化して、それぞれの色素含有ミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液を調製する。

【0020】ここで用いられるRGBの分光特性を有する顔料あるいは染料、すなわち、RGBの疎水性色素としては以下のものが挙げられる。赤色色素としては、ペリレン系顔料、レーキ顔料、アゾ系顔料、ジアントラキノン、キナクリドン系顔料、アントラキノン系顔料あるいはアントラセン系顔料等があり、例えばペリレン顔料、レーキ顔料（Ca, Ba, Sr, Mn）、キナクリドン、ナフトールAS、シコミン顔料、アントラキノン、ジスアゾ（Sudan I, II, III, R）、ベンゾピラン、硫化カドミウム系顔料、Fe(III)酸化物系顔料などがあり、そのうちペリレン顔料やレーキ顔料が好ましい。また、緑色色素としては、ハロゲン多置換フタロシアニン系顔料、ハロゲン多置換銅フタロシアニン系顔料あるいはトリフェニルメタン系塩基性染料等があり、例えばクロロ多置換フタロシアニン、その銅錯体あるいはバリウムトリフェニルメタン染料などがあり、青色色素としては、銅フタロシアニン系顔料、インダンスロン系顔料、インドフェノール系顔料あるいはシアニン系顔料などがあり、例えばクロロ銅フタロシアニン、クロロアルミニウムフタロシアニン、バナジン酸フタロシアニン、マグネシウムフタロシアニン、亜鉛フタロシアニン、鉄フタロシアニン、コバルトフタロシアニンなどのフタロシアニン金属錯体、フタロシアニン、メロシアニンあるいはインドフェノールブルーなどがある。また、色度調整用の黄色顔料として、ジスアゾ顔料、イソインドリノン顔料等、紫色顔料として、ジオキサジン顔料も用いることができる。また、上記疎水性有機物質は、その形状や大きさ等に関しては特に制限はないが、好ましくは粒径10μm以下の粉末が用いられる。

【0021】カラーフィルタを構成するRGBの疎水性色素薄膜を形成するには、R、G及びBの疎水性色素のいずれか一つを水性媒体に加えて、上述の操作で所望色調の薄膜を所望のパターンで形成し、次いで疎水性色素の種類を変えて上述の操作を繰返し行えばよい。また、ここでは2種以上のミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液を用いて所望の色素含有ミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液をそれぞれ調製し、上記2種以上のミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液を用いて薄膜を製造における混

合方法を用いればよい。但し、この場合の平衡濃度も上記の範囲であることが好ましい。ここで、カラーフィルタを製造する手順を説明する。本発明のカラーフィルタを製造する方法としては、種々のものが挙げられるが、ここでは具体例として保護層/色素膜/I TO膜/シリカ膜/ブラックマトリックス (BM) /ガラス基板からなるものを挙げる。まず、BMを作成するため、ガラス基板にCrをスパッタリング法等で形成し、その上に紫外線硬化型レジスト剤を製膜後適度にプリベークする。得られたレジスト/Cr/ガラス基板のレジスト面に適当なマスクを用いて露光を行う。露光後、現像液にて硬化していないレジストを洗い流し、露出したCrのエッチングを行う。エッチング後、不要なレジストを剥離させることによりBMを作成することができる。次いで、得られたBM上に絶縁層として例えばシリカをスピコート後、その上にITOを適当な表面抵抗を有するようにスパッタする。作成したITO膜/シリカ膜/BM/ガラス基板のITO面上に紫外線硬化型レジスト剤を製膜後適度にプリベークする。得られたレジスト/ITO膜/シリカ膜/BM/ガラス基板のレジスト面に適当なマスクを用いて露光を行う。露光後、現像液にて硬化していないレジストを洗い流し、露出したITOのエッチングを行う。エッチング後、不要なレジストを剥離させることによりITOパターニングBM付き基板を作成することができる。次いで、得られたITOパターニングBM付き基板上に紫外線硬化型レジスト剤を製膜後適度にプリベークする。得られたレジスト/ITO膜/シリカ膜/BM/ガラス基板のレジスト面に電極に当たる部位に相当する適当なマスクを用いて露光を行う。露光後、現像液にて硬化していないレジストを洗い流すことによって電極取り出し部位を形成することができる。そして、それぞれの色素含有ミセル分散液あるいはミセル可溶性溶液を用いて、上記と同様のミセル電解操作を行うことによって、基板上にカラーフィルタ薄膜を製造することができる。その後、該カラーフィルタ薄膜基板に構造補強樹脂をスピコートしてカラーフィルタ上に保護膜を形成することが好ましい。これによりカラーフィ

ルタの疎水性色素薄膜の空孔中に構造補強樹脂粒子が導入されて疎水性色素薄膜の膜強度が向上する。ここで用いられる構造補強樹脂としては、例えばアクリル系、エステル系、ポリイミド系、環化ゴム系、シロキサン系、エポキシ系の重合体あるいは共重合体が挙げられる。

【0022】さらに、得られたカラーフィルタには、必要に応じて焼付 (ベーク)、純水洗浄、電界洗浄を行うことが好ましい。特にベークを行えば、さらに安定なカラーフィルタが得られる。これは熱処理により前述した粒子同士がシタリングを起こし、より密で粒子同士の結合力の強い膜が得られ、膜の安定性が増すものと思われる。この熱処理は、例えば電気炉中などで行われるが、薄膜を加熱することができる方法であれば、特に制限されるものではない。加熱温度および加熱時間は、疎水性物質の種類により異なるが、ミセル電解法で形成された膜が閉孔されず、結合力が強くなる範囲であればよく、好ましくは80~200℃、さらに好ましくは80~150℃で、好ましくは5分~10時間、さらに好ましくは30分~2時間の範囲である。

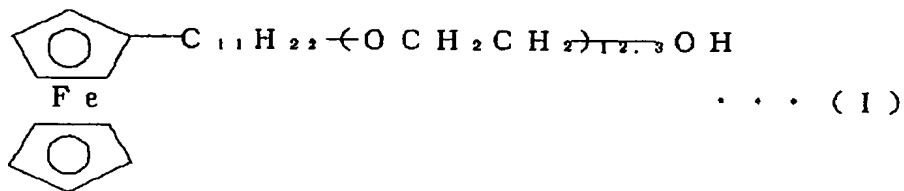
【0023】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。

実施例1

リオノゲンレッドGDの添加量を15.65gとし、水溶液中におけるリオノゲンレッドGD 15.65gへの下記式(I)で表されるフェロセン誘導体ミセル化剤FPEG (同仁化学(株)製)の吸着量を決定するため、500ミリリットルの純水にリオノゲンレッドGD 15.65g、FPEGの濃度2.0ミリモル、LiBr 10.4g (0.1モル)それぞれ添加し、1リットルとなるように純水をさらに加えた。十分に平衡になるようにスターラーで3日間攪拌し、1日静置した。その後、50,000rpmで遠心分離し、顔料のみを分離した。上澄み液をICPを用いて金属鉄元素分析を行い、吸着量を測定した。

【化1】



その結果、リオノゲンレッドGD 15.65gへのFPEGの吸着量は1.05ミリモルであり、フェロセン誘導体ミセル化剤FPEGの平衡濃度を0.46ミリモル/リットルとするため、FPEGを合計1.51ミリモル/リットル添加した。次いで、実際に1リットルの純水にフェロセン誘導体ミセル化剤としてFPEG (同仁化学製)

を1.51ミリモル (1.416g)、支持塩としてLiB 50

r (和光純薬製)を0.1モル (10.4g)と疎水性色素としてリオノゲンレッドGD (東洋インキ製)を15.65g加えてミセル化分散液とし、超音波ホモジナイザーで30分間分散させ、ミセル分散液とした。100Ω/□のITO基板を前記ミセル分散液に挿入し、ポテンシヨスタットを接続し、対極はステンレス基板を用い、0.5V、10分間の定電位電解を行い、疎水性有機物質薄

膜を得た。その後、純水で洗浄後、オープンにてプリベーク（120℃で10分間）し薄膜を得た。得られた薄膜の評価を次のように行った。表面の凸凹はディスクタッチ（触針式接触膜厚計）を用いて100mmスキャンして測定した。薄膜の透過率は大塚電子製、MCPD分光高度計を用いた。

【0024】実施例2～56及び比較例1～4
実施例1において、第1表に示す条件以外は実施例1と同様に操作した。得られた結果は第2表に示す。

【0025】

【表1】

第1表

実施例	疎水性物質	疎水性物質濃度 (g/l)	界面活性剤濃度 (mg/l)
実施例1	リオゲンレフGD ^{*2}	15.65	1.50
実施例2	リオゲンレフGD ^{*2}	15.65	1.25
比較例1	リオゲンレフGD ^{*2}	15.65	5.50
比較例2	リオゲンレフGD ^{*2}	15.65	1.00
実施例3	シミラ-ファーストレフ4085 ^{*2}	15.01	3.00
実施例4	ファストゲンス-バーレフYB ^{*2}	9.87	1.25
実施例5	ファストゲンス-バーレフ7061B ^{*3}	9.87	2.25
実施例6	バリオゲンレフ3580 ^{*2}	14.56	3.50
実施例7	リト-ルスカ-レットK3700 ^{*2}	11.31	2.25
実施例8	バリオゲンレフK3911HD	14.56	2.00
実施例9	クロモフタールA2B ^{*1}	11.31	2.75

*1：チバガイギー製、*2：BASF製、*3：大日本インキ製
*4：山陽色素製、*5：東洋インキ製、支持塩はLiBr

【0026】

【表2】

【0027】

【表3】

第1表（続き）

実施例	平衡濃度 (ミリモル/l)	支持塩 (モル/l)
実施例1	0.46	0.1
実施例2	0.21	0.1
比較例1	4.46	0.1
比較例2	0.04	0.1
実施例3	0.38	0.1
実施例4	0.21	0.1
実施例5	0.62	0.1
実施例6	0.14	0.1
実施例7	0.66	0.1
実施例8	0.32	0.1
実施例9	0.18	0.1

第1表(続き)

実施例	疎水性物質	疎水性物質濃度 (g/ℓ)	界面活性剤濃度 (ミリモル/ℓ)
実施例10	クロモフター-A3B* ¹	11.31	2.75
実施例11	フアーストレフ288* ⁴	9.87	1.75
実施例12	リオノダングリ-ン2YS* ⁵	14.85	2.00
実施例13	リオノダングリ-ン6Y-501* ⁵	10.68	1.75
比較例3	リオノダングリ-ンS* ⁵	19.50	3.50
実施例14	リオノダングリ-ンS* ⁵	19.25	3.50
実施例15	リオノダングリ-ンS* ⁵	18.50	3.50
実施例16	リオノダングリ-ンS* ⁵	14.75	3.50
実施例17	リオノダングリ-ンS* ⁵	7.50	3.50
比較例4	リオノダングリ-ンS* ⁵	3.00	2.96
実施例18	リオノダングリ-ンMY* ⁵	12.56	2.50
実施例19	リオノダングリ-ン2YK* ⁵	13.83	1.75
実施例20	ヘリオダングリ-L8730* ⁵	16.45	3.75

*1:チバガイギー製, *2: BASF製, *3:大日本インキ製
 *4:山陽色素製, *5:東洋インキ製, 支持塩はLiBr

【0028】

【表4】

第1表(続き)

実施例	平衡濃度 (ミリモル/ℓ)	支持塩 (モル/ℓ)
実施例10	0.67	0.1
実施例11	0.71	0.1
実施例12	0.31	0.1
実施例13	0.81	0.1
比較例3	0.02	0.1
実施例14	0.06	0.1
実施例15	0.19	0.1
実施例16	0.86	0.1
実施例17	2.16	0.1
比較例4	2.96	0.1
実施例18	0.66	0.1
実施例19	0.36	0.1
実施例20	0.49	0.1

【表5】

第1表(続き)

実施例	疎水性物質	疎水性物質濃度 (g/l)	界面活性剤濃度 (mg/l)
実施例21	ヘリオゲングリーンL9140*2	14.85	2.50
実施例22	ヘリオゲングリーンL9361*2	14.85	3.00
実施例23	フタロシアニングリーンSM*4	11.25	2.25
実施例24	フタロシアニングリーン6MY*4	14.85	2.75
実施例25	リオノールイエロ-30*5	16.50	3.00
実施例26	リオノールイエロ-NBRT-T*5	12.45	1.50
実施例27	リオノールイエロ-FGG-2*5	16.50	1.75
実施例28	ファストゲンス-バーイエロ-GRO*3	12.45	2.00
実施例29	シミラ-ファーストイエロ-4GT*3	12.45	2.00
実施例30	シミラ-ファーストイエロ-4181*3	16.50	2.00
実施例31	イタカザンイエロ-ZRLT*1	16.50	2.50

*1:チバガイギー製, *2: BASF製, *3:大日本インキ製
 *4:山陽色素製, *5:東洋インキ製, 支持塩はLiBr

【0030】

【表6】

第1表(続き)

実施例	平衡濃度 (mg/l)	支持塩 (mg/l)
実施例21	0.27	0.1
実施例22	0.20	0.1
実施例23	0.20	0.1
実施例24	0.72	0.1
実施例25	0.18	0.1
実施例26	0.60	0.1
実施例27	0.68	0.1
実施例28	0.96	0.1
実施例29	0.87	0.1
実施例30	0.12	0.1
実施例31	0.05	0.1

【0031】

【表7】

第1表(続き)

実施例	疎水性物質	疎水性物質濃度 (g/l)	界面活性剤濃度 (ミリモル/l)
実施例32	イタリオンイエロ-RLTN*1	16.50	3.50
実施例33	イタリオンイエロ-RLTN*1	16.50	3.00
実施例34	イタリオンイエロ-RLTN*1	16.50	1.50
実施例35	イタリオンイエロ-RLTN*1	16.50	1.48
実施例36	エダントイエロ-7607AR*1	12.45	3.50
実施例37	クロモフタルイエロ-3G*1	12.45	2.50
実施例38	リオノールブル-BS*2	6.88	1.50
実施例39	リオノールブル-R*3	10.56	2.50
実施例40	ファストゲンブル-TGR*3	6.88	1.42
実施例41	ファストゲンブル-5050*3	8.98	2.50
実施例42	ファストゲンブル-EP-7*3	5.65	1.25
実施例43	ヘリオゲンブル-L7080*3	10.3	3.00
実施例44	ヘリオゲンブル-K6902*3	14.6	2.50

*1:チバガイギー製, *2:BASF製, *3:大日本インキ製
 *4:山陽色素製, *5:東洋インキ製, 支持塩はLiBr

【0032】
 【表8】

第1表(続き)

実施例	平衡濃度 (ミリモル/l)	支持塩 (モル/l)
実施例32	2.10	0.1
実施例33	1.62	0.1
実施例34	0.12	0.1
実施例35	0.09	0.1
実施例36	0.08	0.1
実施例37	0.37	0.1
実施例38	0.58	0.1
実施例39	1.00	0.1
実施例40	0.09	0.1
実施例41	1.06	0.1
実施例42	0.23	0.1
実施例43	1.42	LiBr
実施例44	0.68	LiBr

【表9】

第1表(続き)

実施例	疎水性物質	疎水性物質濃度 (g/ℓ)	界面活性剤濃度 (ミリモル/ℓ)
実施例45	ヘリオゲンブル-L7072D ^{*2}	6.9	1.25
実施例46	シアニブル-5002 ^{*4}	6.88	2.75
実施例47	シアニブル-2035 ^{*4}	8.98	2.25
実施例48	シアニブル-KR0 ^{*4}	10.31	2.75
実施例49	リオナゲンバイオレットRL ^{*5}	6.88	2.50
実施例50	ファストゲンスーパーバイオレットRN ^{*3}	6.88	2.50
実施例51	ファストゲンスーパーバイオレット2RN ^{*3}	4.88	1.44
実施例52	ファストゲンスーパーバイオレットRVW ^{*3}	8.98	2.50
実施例53	ファストバイオレットBLD ^{*4}	4.88	3.00
実施例54	ファストバイオレット2313 ^{*4}	8.98	2.25
実施例55	リオナゲンレッドFGD ^{*5}	156.5	10.96
実施例56	リオナゲンレッドFGD ^{*5}	469.5	31.66

*1:チバガイギー製, *2:BASF製, *3:大日本インキ製
 *4:山陽色素製, *5:東洋インキ製, 支持塩はLiBr

【0034】

【表10】

第1表(続き)

実施例	平衡濃度 (ミリモル/ℓ)	支持塩 (モル/ℓ)
実施例45	0.06	LiBr
実施例46	1.80	LiBr
実施例47	1.04	LiBr
実施例48	0.70	LiBr
実施例49	1.33	LiBr
実施例50	0.79	LiBr
実施例51	0.19	LiBr
実施例52	0.28	LiBr
実施例53	2.03	LiBr
実施例54	0.62	LiBr
実施例55	0.56	0.1
実施例56	0.46	0.1

【0035】

【表11】

第2表

実施例	薄膜の凸凹 (μm)	粗大粒子径 (μm)	透過率 (%)	薄膜表面状態
実施例1	0.08	0.09	88 610nm*	光沢のある滑らかな表面 若干薄い
実施例2	0.09	0.09	81 610nm*	光沢のある滑らかな表面
比較例1	0.08	0.09	95 610nm*	光沢のある滑らかな表面 多少ほとんど色素がついていない
比較例2	0.22	5~10	25 610nm*	光沢がなくざらざらした表面
実施例3	0.09	0.09	82 610nm*	光沢のある滑らかな表面
実施例4	0.11	0.09	79 610nm*	光沢のある滑らかな表面
実施例5	0.13	0.09	77 610nm*	光沢のある滑らかな表面
実施例6	0.15	0.09	75 610nm*	光沢のある滑らかな表面
実施例7	0.07	0.08	78 610nm*	光沢のある滑らかな表面
実施例8	0.08	0.07	76 610nm*	光沢のある滑らかな表面
実施例9	0.09	0.08	78 610nm*	光沢のある滑らかな表面

* 透過率下段は測定波長

【0036】

【表12】

第2表(続き)

実施例	薄膜の凸凹 (μm)	粗大粒子径 (μm)	透過率 (%)	薄膜表面状態
実施例10	0.08	0.09	7.2 610nm*	光沢のある滑らかな表面
実施例11	0.09	0.08	7.5 610nm*	光沢のある滑らかな表面
実施例12	0.09	0.08	7.5 550nm*	光沢のある滑らかな表面
実施例13	0.08	0.07	8.5 550nm*	光沢のある滑らかな表面
比較例3	0.22	5~10	2.5 550nm*	光沢がなくザラザラした表面
実施例14	0.09	0.08	5.5 545nm*	光沢はあるがややザラザラとした表面
実施例15	0.09	0.08	7.3 545nm*	光沢のある滑らかな表面
実施例16	0.09	0.08	7.5 545nm*	光沢のある滑らかな表面
実施例17	0.09	0.08	8.1 545nm*	光沢のある滑らかな表面 若干薄い
比較例4	0.11	0.09	9.1 545nm*	光沢のある滑らかな表面 だがほとんど色素がついていない
実施例18	0.09	0.08	7.6 545nm*	光沢のある滑らかな表面

*透過率下段は測定波長

【0037】

【表13】

第2表(続き)

実施例	薄膜の凸凹 (μm)	粗大粒子径 (μm)	透過率 (%)	薄膜表面状態
実施例19	0.09	0.09	72 545nm*	光沢のある滑らかな表面
実施例20	0.09	0.08	71 545nm*	光沢のある滑らかな表面
実施例21	0.08	0.08	73 545nm*	光沢のある滑らかな表面
実施例22	0.09	0.09	75 545nm*	光沢のある滑らかな表面
実施例23	0.09	0.10	73 545nm*	光沢のある滑らかな表面
実施例24	0.09	0.08	74 545nm*	光沢のある滑らかな表面
実施例25	0.11	0.08	70 545nm*	光沢のある滑らかな表面
実施例26	0.09	0.08	73 545nm*	光沢のある滑らかな表面
実施例27	0.09	0.08	75 545nm*	光沢のある滑らかな表面
実施例28	0.09	0.08	72 545nm*	光沢のある滑らかな表面
実施例29	0.09	0.08	74 545nm*	光沢のある滑らかな表面

* 透過率下段は測定波長

【0038】

【表14】

第2表(続き)

実施例	薄膜の凸凹 (μm)	粗大粒子径 (μm)	透過率 (%)	薄膜表面状態
実施例30	0.09	0.08	7.4 545nm*	光沢のある滑らかな表面
実施例31	0.11	0.11	7.4 545nm*	光沢のある滑らかな表面
実施例32	0.11	0.09	7.9 545nm*	光沢のある滑らかな表面 若干薄い
実施例33	0.10	0.10	8.1 545nm*	光沢のある滑らかな表面 若干薄い
実施例34	0.11	0.12	7.3 545nm*	光沢のある滑らかな表面
実施例35	0.10	0.09	6.1 545nm*	光沢はあるがややざらとした 表面
実施例36	0.10	0.09	5.8 545nm*	光沢はあるがややざらとした 表面
実施例37	0.10	0.12	6.6 545nm*	光沢のある滑らかな表面
実施例38	0.10	0.11	7.3 450nm*	光沢のある滑らかな表面
実施例39	0.09	0.08	7.3 450nm*	光沢のある滑らかな表面
実施例40	0.08	0.08	6.3 450nm*	光沢はあるがややざらとした 表面

* 透過率下段は測定波長

【0039】

【表15】

第2表(続き)

実施例	薄膜の凸凹 (μm)	粗大粒子径 (μm)	透過率 (%)	薄膜表面状態
実施例41	0.09	0.08	75 450nm・	光沢のある滑らかな表面
実施例42	0.09	0.08	78 450nm・	光沢のある滑らかな表面
実施例43	0.09	0.09	72 450nm・	光沢のある滑らかな表面
実施例44	0.08	0.08	76 450nm・	光沢のある滑らかな表面
実施例45	0.09	0.08	59 450nm・	光沢はあるがややざらとした表面
実施例46	0.08	0.08	79 450nm・	光沢のある滑らかな表面 若干薄い
実施例47	0.09	0.08	81 450nm・	光沢のある滑らかな表面
実施例48	0.09	0.08	79 450nm・	光沢のある滑らかな表面
実施例49	0.08	0.08	65 430nm・	光沢のある滑らかな表面
実施例50	0.09	0.08	62 430nm・	光沢のある滑らかな表面
実施例51	0.07	0.07	58 430nm・	光沢のある滑らかな表面

* 透過率下段は測定波長

【0040】

【表16】

第2表(続き)

実施例	薄膜の凸凹 (μm)	粗大粒子径 (μm)	透過率 (%)	薄膜表面状態
実施例52	0.09	0.08	61 430nm・	光沢のある滑らかな表面
実施例53	0.11	0.10	54 430nm・	光沢のある滑らかな表面
実施例54	0.11	0.11	54 430nm・	光沢のある滑らかな表面
実施例55	0.08	0.09	88 610nm・	光沢のある滑らかな表面
実施例56	0.08	0.09	88 610nm・	光沢のある滑らかな表面

* 透過率下段は測定波長

【0041】実施例57

実施例32～35と実施例14～17で作製した溶液を用い、第3表に示す組合せでそれぞれを混合し、実施例1と同じ条件で製膜した。結果として、混合液の安定性と製膜の状態を観察した。溶液の内、凝集沈殿の見られたものは、組合せ表に凝集と記載した。また、薄膜中の粗大粒子を電子顕微鏡で測定し、粒径 $0.5\mu\text{m}$ 以下でものを表中「○」印とし、 $0.5\mu\text{m}$ 以上で表面が粗いものは「×」印とした。さらに、粗大粒子はないが、薄膜が

極薄い場合には「薄い」と記載し、剥離をおこした場合には「剥離」と記載した。その結果、平衡濃度のうち少なくとも1つが 0.1 ミリモル/リットル以上で、平衡濃度差が 1.2 ミリモル/リットル以内の混合分散液では、薄膜中の粗大粒子が $0.5\mu\text{m}$ 以下となり、薄膜の剥離、溶液の凝集沈殿もなく、安定な分散液を得られると同時に良好な薄膜を得ることができた。

【0042】

【表17】

第3表

	実施例14 (0.059)	実施例15 (0.193)	実施例16 (0.863)	実施例17 (2.159)
実施例32(2.121)	×	×	○	薄い ○
実施例33(1.621)	○	○	○	○
実施例34(0.121)	○	○	○	×
実施例35(0.095)	凝集・剥離	○	○	×

() 内は平衡濃度 (mg/L)

【0043】実施例58

(1) ITOのパターニング

ITO膜として20Ω/□の面抵抗を持つガラス基板(青板ガラスを研磨シリカに浸漬したもの:松崎真空製)に紫外線硬化型レジスト剤(IC-28/T3:富士ハントエレクトロニクステクノロジー社製)をキシレンで2倍に希釈した溶液を1,000rpmの回転速度でスピンコートした。スピンコート後、80℃で15分間プリベークを行い、その後、このレジスト/ITO基板を露光機にセットした。このとき用いるマスクは、線幅100cm・ギャップ20cm、線長230mm、1920本のストライプ縦パターンで、光源は2kWの高圧水銀灯を用いた(露光能力:10mW/(cm²・s))。プロキシミティギャップ70cmをとり、60秒間で露光し現像後、純水にてリンスして、180℃でホストベークした。次に、エッチャントとして1規定FeCl₃・1規定HCl・0.1規定HNO₃・0.1規定Ce(NO₃)₄の混合水溶液を準備し、前記基板のITOをエッチングした。エッチングの終点は電気抵抗により測定した。前記エッチングには約20分の時間を必要とした。エッチング後、純水でリンスし、レジストを1規定NaOHにて剥離した。

【0044】(2) BMの作成

BM形成レジスト剤として、富士ハントエレクトロニクステクノロジー社製のカラーモザイクCKに同CR, CG, CBをそれぞれ、3:1:1:1重量部混合したものを用いた。(1)で作製したITOパターニングガラス基板を10rpmで回転させ、この上に上記レジスト剤30cc噴霧し、スピンコートの回転数2,500rpmで、基板上に均一に製膜した。次いで、この基板を80℃で15分間プリベークした。そして、高圧水銀灯2kWのアライメント機能のある露光機で位置合わせしながら、BMのデザイン(90×310cm角-20cm線幅)マスクを用いて露光した。光源は2kWの高圧水銀灯(露光能力:100mJ/cm²)を用いた。プロキシミティギャップ70cmをとり、200秒間露光した後、アルカン現像液で現像し、その後、富士ハントCD(現像液)を純水4倍希釈し、30秒現像した。さらに、純水で洗浄し、20.0℃、10.0分間ポストベークした。

【0045】Rの混合ミセル分散液として、実施例1で調製したリオノゲンレッドGD(東洋インキ製)のミセル分散液と実施例26で調製したリオノールイエロー

(東洋インキ製)を各々超音波ホモジナイザーで30分間分散させた後、9:1(体積比)の割合でそれぞれの液を混合し、さらに、混合液を超音波ホモジナイザーで30分間分散させた。Gの混合ミセル分散液として、実施例17で調製したファストグングリーンS(大日本インキ製)のミセル分散液と実施例29で調製したシミラーファーストイエロー4GT(大日本インキ製)を各々超音波ホモジナイザーで30分間分散させた後、6:4(体積比)の割合でそれぞれの液を混合し、さらに、混合液を超音波ホモジナイザーで30分間分散させた。Bの混合ミセル分散液として、実施例44で調製したヘリオゲンブルーK6902(BASF製)のミセル分散液と実施例54で調製したファストバイオレット2312(山陽色素製)を各々超音波ホモジナイザーで30分間分散させた後、7:3(体積比)の割合でそれぞれの液を混合し、さらに、混合液を超音波ホモジナイザーで30分間分散させた。

【0046】前記ITOパターニング基板をRの前記ミセル溶液に挿入し、ストライプのR列にポテンショスタットを接触した。電圧0.8Vで15分間の定電位電解を行い、カラーフィルタRの薄膜を得た。その後、純水で洗浄後、オープンにてプリベーク(120℃で10分間)した。次に、この基板をGの前記ミセル溶液挿入し、同様に電圧0.4Vで18分間の定電位電解を行い、カラーフィルタGの薄膜を得た。製膜後、Rの製膜と同じ条件で後処理を行った。最後に、この基板をBの前記ミセル溶液挿入し、電圧0.7Vで10分間の定電位電解を行い、カラーフィルタBの薄膜を得た。製膜後、Rの製膜と同じ条件で後処理を行い、RGBのカラーフィルタ色素薄膜を得た。

【0047】前記色素薄膜基板をスピンコーターにセットし、平坦膜剤としてOS-808(長瀬産業製)をディスペンサーを用いて塗布した。このとき、基板を10rpmの回転数でゆっくり回転し、基板全体に均一に塗布した。さらに800rpmで2分間回転し、均一な薄膜を得た。その後、260℃で2時間ベークし硬化させ保

50 護膜を形成した。

【0048】実施例59

(1) ブラックマトリックスの作成

無アルカリガラス基板 (NA45/300角-1.1mm; HOYA製) に、Cr 薄膜を約2,000Åスパッタした (アルパック製のSDP-550VTを用いた)。この上に紫外線硬化型レジスト剤 (IC-28/T3; 富士ハントエレクトロニクステクノロジー社製) を1,000rpmの回転速度でスピコート後、80℃で15分間プリベークを行った。その後、このレジスト/Cr/ガラス基板をステッパー露光機にセットし、マスク (画素サイズ90cm×310cm・線幅20cm、有効エリア160mm×155mmの格子パターンを4分割したマスク) を用いて露光 (10mW/cm²・ssキャンスピード5mm/秒) した。露光後、専用の現像液にて現像し、純水にてリンスした後、150℃でポストベークした。次にエッチャントとして1規定HCl・0.1規定HNO₃・0.1規定Ce(NO₃)₄の混合水溶液を準備し、前記基板のCrをエッチングした。エッチングの終点は電気抵抗により測定した。前記エッチングには約20分の時間を必要とした。エッチング後、純水でリンスし、レジストを1規定NaOHにて剥離し、純水で十分に洗浄し、ブラックマトリックス (BM: 図1参照) を作成した。

【0049】(2) ITOパターンニングBM付基板の作成

次に、このBM上に絶縁膜としてOCDTYE-7 (シリカ; 東京応化製) を1,000rpmの回転速度でスピコートして、250℃で60分間ベークした後、室温まで冷却し、さらに、アルパック: SDP-550VTに機板をセットし、機板の上からITOを約1,300Åスパッタした。このときワークを200℃としてITOの表面抵抗を20Ω/□に調整した。得られたITO膜/シリカ/Cr/ガラス基板に紫外線硬化型レジスト剤 (IC-28/T3; 富士ハントエレクトロニクステクノロジー社製) を1,000rpmの回転速度でスピコートして、80℃で15分間プリベークを行った。次いで、このレジスト/ITO/シリカ/Cr/ガラス基板をコンタクト露光機 (露光能力: 10mW/cm²・s) にセットし、パターンニングを行った。用いたマスクは、線幅92cm・ギャップ18cm、線長155mmの縦ストライプパターンである。光源は2kWの高圧水銀灯を用いた。アライメントした後、プロキシミティギャップ50cmをとり、15秒間露光した後、アルカン現像液にて現像した。現像後、純水にてリンスした後、150℃でポストベークした。次に、エッチャントとして1規定FeCl₃・1規定HCl、0.1規定HNO₃・0.1規定Ce(NO₃)₄の混合水溶液を準備し、前記基板のITOをエッチングした。エッチングの終点は電気抵抗により測定した。前記エッチングには約20分の時間を必要とした。エッチング後、純水でリンスし、

レジストを1規定NaOHにて剥離し、さらに純水で洗浄してITO電極の隣接同志の電気的リークがないことを確認して、ITOパターンニングBM付基板を作成した。

【0050】(3) 電極取出帯の作成

アクリル系レジスト (CT; 富士ハントエレクトロニクステクノロジー社製) を電極取出しとして用いた。上記

(2) で作成した前記ITOパターンニングBM付き基板を10rpmで回転させ、この上にこの前記レジスト剤 IC-28/T3を30cc噴霧して、スピコートの回転数を1,500rpmにし、基板上に均一に製膜した。この基板を80℃で15分間プリベークして、高圧水銀灯2kWのアライメント機能のあるコンタクト露光機で位置合わせしながら、電極取出帯の部分のみ作成するデザインのマスク (図2: 太線内は光が当たらない部分) を用いて露光した。その後、現像液で90秒現像した後、純水で洗浄し、180℃、100分間ポストベークした。こうして、電極取出帯を得た。取り出された電極列に銀ペーストで導電性を与え、色素膜の製造におけるR、G、B列とした。

【0051】(4) 分散液の調製

Rの混合ミセル分散液として、実施例10で調製したクロモフタールA3B (チバガイギー製) のミセル分散液を超音波ホモジナイザーで30分間分散させた。Gの混合ミセル分散液として、実施例14で調製したヘリオゲングリーンL9140 (BASF製) のミセル分散液と実施例33イルガジンエロー (チバガイギー製) を各々超音波ホモジナイザーで30分間分散させた後、6:4 (体積比) の割合でそれぞれのミセル分散液を混合し、さらに、混合液を超音波ホモジナイザーで30分間分散させた。Bの混合ミセル分散液として、実施例43で調製したヘリオゲンブルーL7080 (BASF製) のミセル分散液と実施例50で調製したファストゲンスーパーバイオレット (大日本インキ製) を各々超音波ホモジナイザーで30分間分散させた後、7:3 (体積比) の割合でそれぞれの液を混合し、さらに、混合液を超音波ホモジナイザーで30分間分散させた。

【0052】(5) カラーフィルタの製造

前記ITOパターンニングBM付基板をRの前記混合ミセル分散液に挿入し、ストライプのR列にポテンショスタットを接続した。電圧0.8Vで15分間の定電位電解を行い、カラーフィルタRの薄膜を得た。その後、純水で洗浄後、オーブンでプリベーク (120℃で10分間) した。次に、この基板をGの前記混合ミセル分散液に挿入し、0.4V、18分間の定電位電解を行い、カラーフィルタGの薄膜を得た。製膜後、Rの製膜と同じ条件で後処理を行った。最後に、この基板をBの前記ミセル溶液挿入し、0.7V、10分間の定電位電解を行い、カラーフィルタBの薄膜を得た。製膜後、Rの製膜と同じ条件で後処理を行った。こうして、RGBのカラーフィル

タを得た。次に、作製したRGBのカラーフィルタ基板を10rpmで回転させ、この上にJSS7265トップコート剤（日本合成ゴム製）を30cc噴霧し、スピコート回転数を1,000rpmにし、基板（RGBのカラーフィルタ）上に均一に製膜した。この基板を180℃、50分間ポストバークした。こうして粗大粒子0.1μm以下のRGBのカラーフィルタを得た。

【0053】実施例60～63

実施例58において、RGBの混合分散液を第4表に示す溶液に変えた以外は、実施例58と同様の方法で製膜した。得られた結果を第5表に示す。このように、いずれの場合も粒子が細くなるため、分光特性も大変優れ

ま、また、粗大粒子の発生や、色分離、薄膜の剥離といった問題がない良好なカラーフィルタを得ることができた。

【0054】実施例64～68

実施例59において、RGBの混合分散液を第4表に示す溶液に変えた他は実施例59と同様の方法で作製した。結果を第5表にまとめた。このように、いずれの場合も粒子が細くなるため、分光特性も大変優れる。また、粗大粒子の発生や、色分離、薄膜の剥離といった問題がない良好なカラーフィルタを得ることができた。

【0055】

【表18】

第4表

実施例	R		G	
60	赤色	黄色	緑色	黄色
	実施例1	実施例26	実施例17	実施例29
	混合比；赤：黄=9：1		混合比；緑：黄=6：4	
61	赤色		緑色	黄色
	実施例10		実施例14	実施例33
			混合比；緑：黄=6：4	
62	赤色	黄色	緑色	黄色
	実施例3	実施例28	実施例18	実施例28
	混合比；赤：黄=9：1		混合比；緑：黄=8：2	
63	赤色	黄色	緑色	
	実施例9	実施例26	実施例23	
	混合比；赤：黄=9：1			

【0056】

【表19】

第 4 表 (続 き)

実施例	B	
6 0	青色	紫色
	実施例 44	実施例 54
	混合比 ; 青 : 紫 = 7 : 3	
6 1	青色	紫色
	実施例 43	実施例 50
	混合比 ; 青 : 紫 = 7 : 3	
6 2	青色	紫色
	実施例 40	実施例 51
	混合比 ; 青 : 紫 = 8 : 2	
6 3	青色	
	実施例 43	

【0057】

【表 20】

第4表(続き)

実施例	R		G	
64	赤色	黄色	緑色	黄色
	実施例5	実施例36	実施例21	実施例34
	混合比; 赤:黄=9:1		混合比; 緑:黄=8:2	
65	赤色	黄色	緑色	黄色
	実施例3	実施例35	実施例23	実施例29
	混合比; 赤:黄=9:1		混合比; 緑:黄=8:2	
66	赤色	黄色	緑色	黄色
	実施例4	実施例32	実施例20	実施例30
	混合比; 赤:黄=9:1		混合比; 緑:黄=8:2	
67	赤色	黄色	緑色	黄色
	実施例11	実施例34	実施例24	実施例33
	混合比; 赤:黄=9:1		混合比; 緑:黄=6:4	
68	赤色		緑色	黄色
	実施例9		実施例22	実施例36
			混合比; 緑:黄=7:3	

【0058】

【表21】

第4表(続き)

【0059】

【表22】

実施例	B	
6 4	青色	紫色
	実施例45	実施例53
	混合比；青：紫=8：2	
6 5	青色	紫色
	実施例46	実施例51
	混合比；青：紫=8：2	
6 6	青色	紫色
	実施例47	実施例52
	混合比；青：紫=8：2	
6 7	青色	紫色
	実施例43	実施例54
	混合比；青：紫=7：3	
6 8	青色	紫色
	実施例48	実施例51
	混合比；青：紫=7：3	

第5表

実施例		薄膜の凸凹 (μm)	粗大粒子径 (μm)	透過率 (%)	薄膜表面状態
60	R	0.07	0.08	75 610nm*	光沢のある滑らかな表面 剝離、白抜き、色むらなし
	G	0.08	0.10	68 550nm*	光沢のある滑らかな表面 剝離、白抜き、色むらなし
	B	0.08	0.07	71 450nm*	光沢のある滑らかな表面 剝離、白抜き、色むらなし
61	R	0.09	0.08	74 450nm*	光沢のある滑らかな表面 剝離、白抜き、色むらなし
	G	0.08	0.09	73 550nm*	光沢のある滑らかな表面 剝離、白抜き、色むらなし
	B	0.09	0.08	66 450nm*	光沢のある滑らかな表面 剝離、白抜き、色むらなし
62	R	0.09	0.11	74 450nm*	光沢のある滑らかな表面 剝離、白抜き、色むらなし
	G	0.08	0.08	73 550nm*	光沢のある滑らかな表面 剝離、白抜き、色むらなし
	B	0.09	0.09	68 450nm*	光沢のある滑らかな表面 剝離、白抜き、色むらなし

* 透過率下段は測定波長

【0060】

【表23】

第5表(続き)

実施例		薄膜の凸凹 (μm)	粗大粒子径 (μm)	透過率 (%)	薄膜表面状態
63	R	0.09	0.11	75 450nm*	光沢のある滑らかな表面 剝離、白抜き、色むらなし
	G	0.08	0.09	73 550nm*	光沢のある滑らかな表面 剝離、白抜き、色むらなし
	B	0.09	0.08	61 450nm*	光沢のある滑らかな表面 剝離、白抜き、色むらなし
64	R	0.09	0.08	73 450nm*	光沢のある滑らかな表面 剝離、白抜き、色むらなし
	G	0.08	0.10	72 550nm*	光沢のある滑らかな表面 剝離、白抜き、色むらなし
	B	0.09	0.08	65 450nm*	光沢のある滑らかな表面 剝離、白抜き、色むらなし
65	R	0.09	0.09	73 450nm*	光沢のある滑らかな表面 剝離、白抜き、色むらなし
	G	0.08	0.09	72 550nm*	光沢のある滑らかな表面 剝離、白抜き、色むらなし
	B	0.09	0.09	65 450nm*	光沢のある滑らかな表面 剝離、白抜き、色むらなし

* 透過率下段は測定波長

【0061】

【表24】

第5表(続き)

実施例		薄膜の凸凹 (μm)	粗大粒子径 (μm)	透過率 (%)	薄膜表面状態
66	R	0.09	0.09	72 450nm*	光沢のある滑らかな表面 剥離、白抜き、色むらなし
	G	0.09	0.08	71 550nm*	光沢のある滑らかな表面 剥離、白抜き、色むらなし
	B	0.09	0.07	64 450nm*	光沢のある滑らかな表面 剥離、白抜き、色むらなし
67	R	0.09	0.09	73 450nm*	光沢のある滑らかな表面 剥離、白抜き、色むらなし
	G	0.08	0.08	75 550nm*	光沢のある滑らかな表面 剥離、白抜き、色むらなし
	B	0.08	0.08	68 450nm*	光沢のある滑らかな表面 剥離、白抜き、色むらなし
68	R	0.07	0.08	74 450nm*	光沢のある滑らかな表面 剥離、白抜き、色むらなし
	G	0.08	0.08	72 550nm*	光沢のある滑らかな表面 剥離、白抜き、色むらなし
	B	0.09	0.09	67 450nm*	光沢のある滑らかな表面 剥離、白抜き、色むらなし

*透過率下段は測定波長

【0062】

【発明の効果】本発明によれば、平衡濃度を最適化することにより、粗大粒子の発生を抑えることが可能な安全なミセル分散液あるいはミセル可溶化溶液を得ることを可能とした。それによって、膜厚が不均で、色分離がなく、薄膜剥離が起こらない薄膜又はカラーフィルタの形成を可能にした。したがって、本発明によれば、ラップトップパソコン、ワープロ、ワークステーション、オーロラビジョン、液晶プロジェクター、液晶TV、OHP、車搭載インパネ、機器モルター等に有効に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

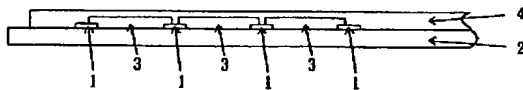
【図1】図1はカラーフィルタの断面図の一部を示す図である。

【図2】図2はITO薄膜電極形成のマスクを示す正面図である。

【符号の説明】

- 1: ブラックマトリクス
- 2: ガラス基板
- 3: 色素膜
- 4: 保護膜
- 5: R列
- 6: G列
- 7: B列

【図1】



【図2】

